

На правах рукописи



ВОЛОДИН МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ
СИСТЕМ МЕТОДАМИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭПР**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань - 2015

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С.А. Альтшулера в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования (ФГАОУ ВПО) «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент **Орлинский Сергей Борисович**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Казанского государственного
энергетического университета
Голенищев-Кутузов Вадим Алексеевич

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник лаборатории
квантовой памяти и коммуникаций
Казанского квантового центра КНИТУ-КАИ
Герасимов Константин Игоревич

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «28» мая 2015 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 16а, ауд. 110.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» и на сайте www.kpfu.ru/validation/obyavleniya-o-zaschitah-dissertacij.

Автореферат разослан « » апреля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н., профессор



Еремин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Парамагнитные свойства углеводов и их производных известны со времен классической работы Гарифьянова и Козырева [1]. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) давно известен, как один из самых информативных методов исследования систем, содержащих парамагнитные центры, однако его применение в нефтеразведке и нефтепереработке в основном ограничивается стандартным детектированием наличия асфальтенов и комплексов, содержащих элементы группы железа (ванадий, никель и др.) [1 - 2].

Асфальтены являются одними из самых высокомолекулярных компонентов нефти, их концентрация напрямую влияет на вязкость нефти [3]. Вязкость же, как известно, является ключевым параметром в задачах переработки и транспортировки нефти. В вязкой нефти ответственные за парамагнетизм центры содержатся в основном в асфальтенах [4].

Между тем молекулярная структура асфальтенов до сих пор полностью не изучена [5]. Современные коммерческие спектрометры ЭПР, позволяющие проводить измерения на разных частотах с использованием импульсных техник, обладают повышенной чувствительностью, спектральным и временным разрешением и могут дать дополнительные, недоступные стандартным техникам, данные. В последнее время частота, используемая в стационарном высокочастотном ЭПР, достигла значений вплоть до 1 ТГц, и около 300 ГГц в импульсном режиме; при этом диапазон используемых магнитных полей составляет 3-15 Тл [6, 7]. Применительно к асфальтенам ЭПР спектроскопия способна предоставить информацию как о стабильных «свободных» радикалах (СР), связанных с полиароматическим конденсированным ядром молекулы асфальтенов, так и о ванадил-порфириновых парамагнитных комплексах (ВПК) в целом.

Исследование физико-химических свойств асфальтенов имеет большое значение как один из ключевых аспектов совершенствования технологий добычи, транспортировки и переработки тяжелой нефти и битумов. Задача приобретает всё большую актуальность, поскольку запасы этих ресурсов на сегодняшний день уже превышают запасы обычной (легкой) нефти, а по мере продолжающегося роста добычи лёгкой нефти доля тяжелой в структуре запасов углеводородов будет возрастать [8]. Молекулярная структура асфальтенов является предметом для изучения, и дополнительные сведения по результатам ЭПР исследований (в том числе на высокой частоте) о динамике и окружении парамагнитных центров в асфальтенах необходимы для решения проблем добычи и транспортировки тяжелой нефти.

Запасы тяжелой нефти и битумов в Республике Татарстане по разным оценкам составляют от 1,5 до 7 млрд. т. Крупнейшими месторождениями являются Южно-Ашальчинское, Ашальчинское и Мордово-Кармальское. Рациональное природопользование и комплексное освоение ресурсов углеводородного сырья являются одними из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники согласно распоряжению №2006-р Кабинета Министров Республики Татарстан от 08.11.2012 г.

Другим актуальным вопросом является возможность точного измерения трехкомпонентных (вода-нефть-газ) потоков добытого углеводородного сырья без предварительного сепарирования. Необходимость учета таких сред диктуется как экологическими соображениями, так и целями энергосбережения. Измерение расхода газа с высоким содержанием воды и газового конденсата особенно затруднено по многим причинам. Способы повышения точности учета, несомненно, имеют большие перспективы для применения в промышленности.

Целью диссертационной работы являлось исследование актуальных типов сложных углеводородных систем, таких как влажный газ, асфальтены, битумы и тяжелые нефти стационарными и импульсными методами ЭПР на частотах 9,5 и 95 ГГц. В качестве объектов исследования использовались порошки асфальтенов, выделенные из нефти и технических битумов, образцы сырой нефти, в том числе высоковязкой, а также лабораторные модели влажного газа.

Основные задачи

1. Создание нового высокоточного метода измерения расхода влажного газа, а также определения объемной доли воды в потоке влажного газа при транспортировке по трубопроводу с использованием метода ЭПР и спиновых парамагнитных зондов в качестве веществ-индикаторов.

2. Определение возможностей современных методов мультимастотного ЭПР (на частотах 9,5 и 94 ГГц) для изучения динамики и установления структуры асфальтенов в сырой нефти. Соотнесение полученных данных с общепринятыми моделями асфальтенов.

3. Определение спектроскопических и релаксационных параметров для контроля качества и классификации нефтей различных месторождений.

4. Исследование динамики асфальтеновых комплексов и возможности определения оптимальной температуры подогрева различных типов высоковязкой нефти при ее добыче по данным метода ЭПР.

Научная новизна

1. Предложен способ определения расхода влажного газа, основанный на зависимости степени разбавления индикатора от величины расхода измеряемого

вещества, при известном расходе и начальной концентрации индикатора. Впервые в качестве индикатора применены парамагнитные зонды двух различных типов, измерение концентрации которых производится методами ЭПР.

2. Показано, что времена продольной и поперечной релаксации (T_1 и T_2) СР и ВПК, содержащихся в асфальтенах, могут служить параметрами для контроля качества и классификации нефтей различных месторождений.

3. Впервые обнаружена спектральная спиновая диффузия, наблюдаемая в распаде поперечной намагниченности СР молекул асфальтенов. Показано, что она обусловлена наличием в непосредственной близости от СР ванадил-порфиринового комплекса. Обнаружено также и влияние магнитного момента СР на поперечную релаксацию ванадил-порфирина. Взаимная спектральная диффузия свидетельствует о расположении парамагнитных центров, относящихся к СР и ВПК, на расстоянии нескольких нанометров друг от друга и образовании единого комплекса за счет межмолекулярных взаимодействий, что согласуется с моделью асфальтенов Йена-Маллинса.

4. На основе анализа спектров ЭПР определено время корреляции вращательного движения ВПК в пределах 0,001 – 100 нс. Предложен эмпирический спектроскопический параметр для определения времени корреляции вращательного движения ВПК.

Научная и практическая значимость. Предложенный способ определения расхода влажного газа позволяет существенно увеличить точность измерений в метрологически слабо обеспеченной области измерений расхода влажного газа. Способ может быть применен в газодобывающей и газоперерабатывающей отраслях промышленности как непосредственно для учета углеводородных ресурсов, так и для поверки и калибровки стандартных сужающих устройств и других преобразователей расхода газа. Использование двух типов парамагнитных зондов обеспечивает возможность одновременного определения содержания воды и газового конденсата в потоке влажного газа.

Большинство существующих технологий онлайн мониторинга состава и свойств углеводородов в потоке используют измерения таких физических величин как диэлектрическая проницаемость, вязкость, электрическое сопротивление, с последующим сопоставлением полученных данных с процентным содержанием отдельных компонентов потока и с изменениями в химическом составе нефти на основе калибровочных кривых для каждого сорта нефти. Метод ЭПР позволяет проводить измерения концентрации без предварительной калибровки относительно сорта нефти, а использование парамагнитных зондов демонстрирует возможность получения распределения компонентов внутри потока и подтверждает перспективы применения ЭПР-томографии для нужд нефтедобычи и

геологической разведки. Проведенные исследования в области измерений расхода влажного газа демонстрируют возможности ЭПР как метода определения количества и показателей качества углеводородов. Нахождение данного вида измерений в сфере государственного обеспечения единства измерений указывает на необходимость аттестации метода в установленном порядке.

В настоящее время активно исследуется структура асфальтенов и возможность их рационального использования. Результаты ЭПР исследований парамагнитных центров в порошках и растворах асфальтенов дают более полную информацию о строении и динамике соответствующих систем, что, безусловно, полезно в свете возможного использования асфальтенов и их производных в качестве полупроводниковых материалов [9, 10].

Для спектров ЭПР нефти спектроскопический параметр, определенный как отношение интегральных интенсивностей линии ВПК к линии СР, наряду с релаксационными характеристиками может использоваться для классификации нефтей различных месторождений и быть полезным в геологической разведке (например, при определении сообщаемости пластов).

В связи с развитием тепловых методов добычи высоковязкой нефти практический интерес представляет разработка теоретических основ и методов анализа ее физико-химических характеристик при различной степени теплового воздействия. Информация о подвижности молекул при различной температуре, извлеченная из спектров ЭПР парамагнитных центров асфальтенов, в перспективе может использоваться для оценки оптимальной степени воздействия на углеводородные пласты.

Личный вклад автора. Активное участие в постановке задач и планировании экспериментов, формулировке выводов и написании статей. Непосредственно автором проведены подготовка образцов, основная часть измерений методами ЭПР, анализ экспериментальных данных, а также написаны компьютерные программы для проведения численных расчетов и моделирования спектров ЭПР исследуемых парамагнитных центров.

Основные результаты, выносимые на защиту

1. Разработан способ определения расхода влажного газа с применением спиновых зондов в качестве вещества-индикатора. Экспериментально подтверждена работоспособность методики одновременного определения процентного содержания воды и газового конденсата в мультифазном потоке влажного газа. Построена калибровочная кривая зависимости интегральной интенсивности спектра ЭПР от концентрации вещества-индикатора и определены границы ее линейности.

2. В образцах асфальтенов и нефти определены параметры g - и A -тензоров ВПК ($g_{||} = 1,964 \pm 0,003$; $g_{\perp} = 1,984 \pm 0,003$; $A_{||} = 17,0 \pm 2,0$ мТл, $A_{\perp} = 6,0 \pm 1,4$ мТл), а также g -факторы СР ($g_{\perp} = 2,0028 \pm 0,0005$; $g_{||} = 2,0040 \pm 0,0005$). Импульсными методами измерены времена релаксации СР и ВПК и обнаружены процессы спектральной диффузии в распаде поперечной намагниченности обоих типов парамагнитных центров. Для исследованных образцов нефти рассчитан спектроскопический параметр, равный отношению интегральных интенсивностей линии ВПК к линии СР. Показано, что этот параметр и релаксационные характеристики (T_1 и T_2) СР и ВПК, содержащихся в асфальтенах, могут использоваться в целях паспортизации нефтей различных месторождений.

3. Показано, что из спектров ЭПР могут быть определены времена корреляции вращательного движения ВПК непосредственно в исходном сырье (образцах высоковязкой нефти) в пределах 0,001 – 100 нс и предложен эмпирический параметр для определения времени корреляции вращательного движения ВПК. Зарегистрированы спектры ЭПР ВПК в X-диапазоне для температур от 300 до 700 К. По скачкообразному изменению времени корреляции вращательного движения ВПК при температуре около 500 К зарегистрированы фазовые переходы агрегатов асфальтенов.

Достоверность результатов определяется их воспроизводимостью, в том числе при использовании в исследованиях различных образцов; соответствием результатов моделирования экспериментальным данным; согласованностью данных ЭПР с результатами, полученными на основе анализа компонентного состава нефти.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XV-XVI International Youth Scientific Schools «Actual problems of magnetic resonance and its application» (Kazan, Russia, 2012, 2013), итоговая конференция «Образование и наука» Казанского Федерального Университета (Казань, Россия, 2014).

Публикации. Основные результаты работы описаны в патенте РФ на изобретение [A1] и опубликованы в трех статьях в рецензируемых научных журналах. Из них две публикации в международных журналах [A3, A4] и одна публикация в российском журнале [A2], входящем в перечень научных изданий ВАК. Результаты работы также отражены в тезисах конференций [A5-A7].

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 124

страницы, включая 32 рисунка и 7 таблиц. Список литературы содержит 116 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цели и задачи работы, ее научная и практическая значимость, а также основные результаты, выносимые на защиту. Указывается личный вклад автора, приводится структура диссертации и краткое содержание ее глав.

В первой главе описаны наиболее актуальные для изучения типы углеводородных систем, рассмотрены основные сведения о структуре и свойствах асфальтенов, возможности их полезного применения и проблемы, которые они вызывают при транспортировке нефти; а также приведен обзор существующих и перспективных ЭПР-применений в нефтегазовой промышленности.

Во второй главе на конкретных примерах перечислены основные преимущества высокочастотной ЭПР спектроскопии и импульсных методик по сравнению с традиционно используемыми стационарными методами на частоте 9,5 ГГц.

Третья глава диссертации посвящена разработке нового способа определения расхода влажного газа с применением метода ЭПР и спиновых зондов. Способ основан на зависимости степени разбавления индикатора или примеси от величины расхода измеряемого вещества, Q_0 при известной начальной концентрации индикатора, C_u и величине его расхода, q_u . После достаточного смешивания индикатора с измеряемым веществом ниже по течению потока отбирается проба фиксированного объема, в которой измеряется концентрация индикатора, C_x . Расход измеряемого вещества при этом возможно определить из уравнения баланса индикатора [11]

$$Q_0 C_0 + q_u C_u = (Q_0 + q_u) C_x, \quad (1)$$

где C_0 — возможная начальная концентрация индикатора в измеряемом веществе.

Если $C_0 = 0$ и $C_x \ll C_u$, то

$$Q_0 = q_u \frac{C_u}{C_x} \quad (2).$$

Таким образом, для измерения расхода жидкостей и газов необходимо с высокой точностью определять концентрацию индикатора в потоке после его перемешивания. Для влажного газа предложено сначала определять указанным выше способом расход жидкой фазы, а затем осуществлять коррекцию показаний преобразователей расхода газа, установленных на трубопроводе.

В предложенном способе впервые в качестве вещества индикатора применены парамагнитные зонды двух различных типов. Благодаря своей химической структуре и

свойствам один тип зондов растворим только в воде, другой тип зондов растворим только в газовом конденсате. Интенсивность сигнала ЭПР, пропорциональная количеству парамагнитных зондов, убывает с уменьшением их числа в отобранной пробе, и при фиксированном объеме пробы пропорциональна концентрации индикатора, C_x после перемешивания [12]. Анализируя спектры ЭПР парамагнитных зондов в отобранных пробах, можно определить расход влажного газа в потоке.

Работоспособность метода была определена в лабораторных экспериментах в X-диапазоне. В качестве парамагнитных зондов использовались сульфат меди (медный купорос), растворимый в воде и спиновый зонд нитроксильного радикала 4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPONE), растворимый в керосине. Керосин был выбран в качестве приближенной модели газового конденсата. На рисунке 1 представлены спектры ЭПР обоих типов зондов при их одновременной регистрации, интенсивность этих сигналов меняется в соответствии с количественным соотношением двух растворов в образце. Сигналы ЭПР от различных типов парамагнитных зондов возникают при значениях магнитного поля 0,315 и 0,345 Тл.

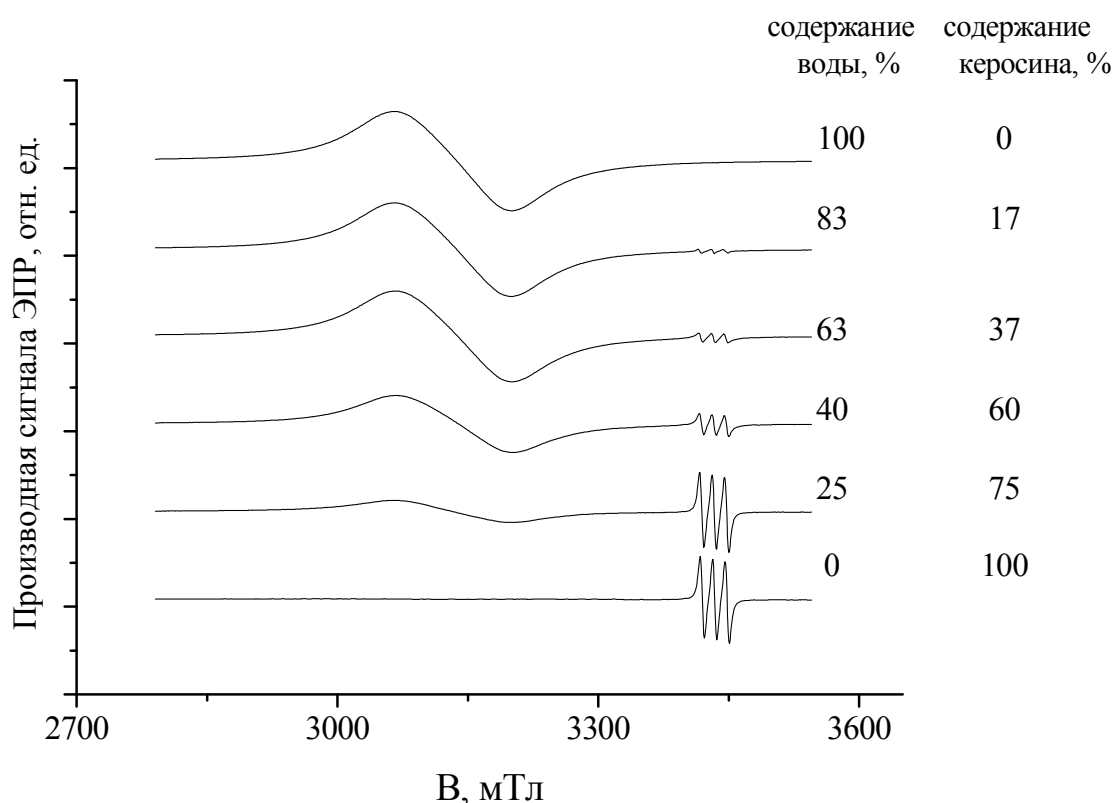


Рисунок 1. Спектры ЭПР обоих типов зондов при одновременной регистрации при различном количественном соотношении двух растворов в резонаторе. $T = 293 \text{ K}$, $\nu = 9,65 \text{ ГГц}$.

Интегральная интенсивность сигнала ЭПР убывает с уменьшением числа парамагнитных зондов в отобранной пробе. Сопоставив спектр ЭПР пробы неизвестной концентрации с данными «калибровочными» спектрами, можно по интегральной интенсивности соответствующих сигналов определить концентрацию обоих типов зондов в пробе и, следовательно, определить процентное соотношение воды и керосина в образце. Затем на основании уравнения (2) определяется расход жидкости, после чего необходимо скорректировать показания преобразователей расхода газа, т.е. определить расход влажного газа. Кроме того способ обеспечивает возможность одновременного определения содержания воды и газового конденсата во влажном газе [A1].

На рисунке 2 представлены зависимости интегральной интенсивности сигнала ЭПР указанных типов парамагнитных зондов от их концентрации.

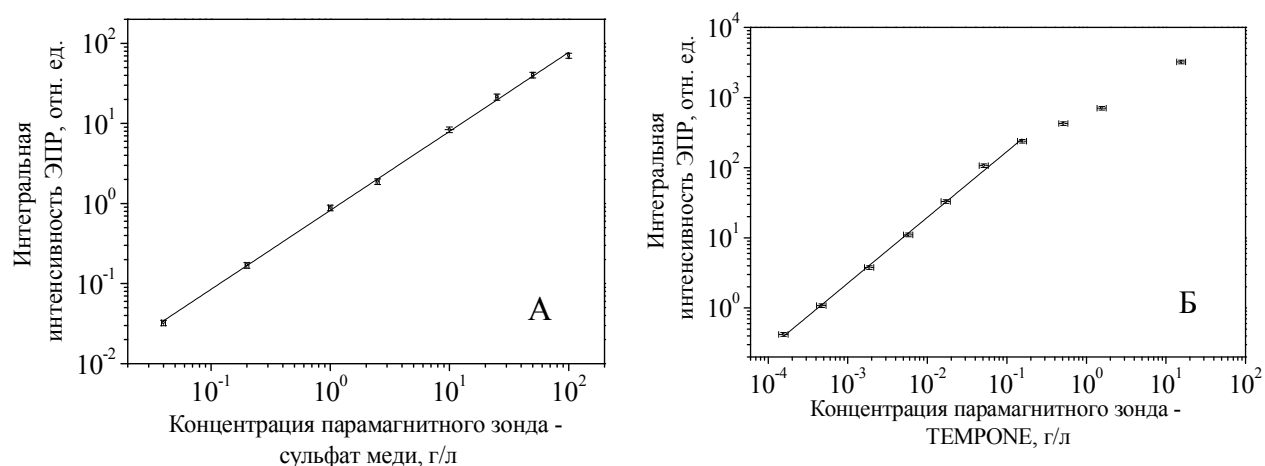


Рисунок 2. Зависимость интегральной интенсивности спектров ЭПР от концентрации для (А) сульфата меди растворенного в воде, (Б) нитроксильного спинового зонда растворенного в керосине.

Изменение формы спектров и отклонение зависимости от линейной обусловлено дополнительными вкладами обменного взаимодействия в ширину линии для высоких концентраций спиновых зондов в образце, их неполным растворением и образованием кластеров [A5, 13]. Однако «линейного» диапазона изменения концентраций спиновых зондов в 4 порядка вполне достаточно для измерения расходов для большинства высоко-обводнённых скважин.

В четвертой главе приведены результаты исследования образцов асфальтенов и сырой нефти методами высокочастотного ЭПР.

Порошки асфальтенов, выделенные по стандартной методике [14] из технических битумов и карбоновых нефтей, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Исследованные образцы асфальтенов

№	Вид исходного сырья	Источник сырья*	Фракции
1	Технический битум	Нефтеперерабатывающий завод Республики Татарстан	$A_{нач},$ A_1, A_2
2	Технический битум	Нефтеперерабатывающий завод Республики Казахстан	
3	Нефть из карбоновых отложений	Аканское месторождение (скважина 2023)	
4	Нефть из карбоновых отложений	Аканское месторождение (скважина 2262)	

*Образцы нефтей предоставлены сотрудниками лаборатории химии и геохимии нефти ИОФХ им. А. Е. Арбузова Каз НЦ РАН.

По схеме дробного осаждения асфальтенов из растворов в толуоле, исходные асфальтены, $A_{нач}$, были разделены на две фракции - A_1 – выпадающая из толуольного раствора при добавлении 65% петролейного эфира как осадителя; A_2 – выпадающая при максимальном (90%) добавлении петролейного эфира. Таким образом, было исследовано 12 образцов асфальтенов и их фракций, которые представляли собой порошки с размером частиц около 10 мкм. Типичные спектры ЭПР исследованных порошков асфальтенов в стационарном режиме в X- и W- диапазонах представлены на рисунке 3.

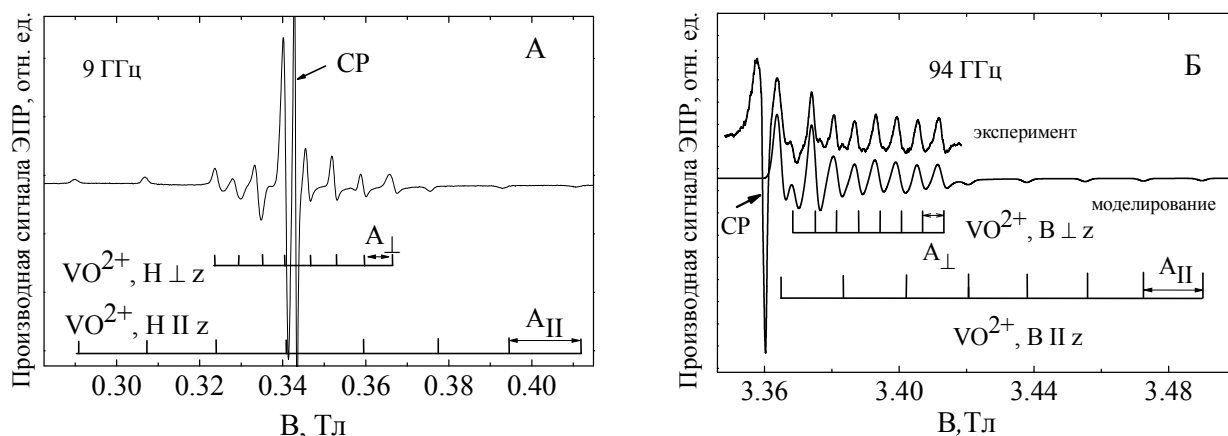


Рисунок 3. Экспериментальные и смоделированные спектры ЭПР фракции $A_{нач}$ образца №3 в (А) X-диапазоне и (Б) W-диапазоне. Стрелками обозначены линии «свободного» радикала. Симуляция спектров ЭПР проводилась в программе Matlab с использованием программного пакета EasySpin [15].

Спектры обусловлены линиями сверхтонкой структуры ванадил-ионов VO^{2+} ($V^{4+} + O^{2-} \rightarrow VO^{2+}$, $3d^1$, $S = 1/2$, $I = 7/2$) и линией CP [16]. Атомы в молекулах ванадил-порфириновых комплексов расположены практически в одной плоскости, поэтому g - и A -тензоры ВПК имеют аксиальную симметрию. Порошковый спектр ванадил-ионов, состоящий из 16 линий сверхтонкой структуры (8 линий в параллельной и 8 в перпендикулярной ориентациях), обусловлен наличием у ядра ванадия ^{51}V ядерного спина $I = 7/2$.

Благодаря различию значений g_{\parallel} и g_{\perp} ВПК и СР, с увеличением микроволновой частоты линии спектра ЭПР ВПК, смещаются в сторону сильных полей относительно линии СР. Как результат, в отличие от X-диапазона, на частоте W-диапазона линии спектра ЭПР ванадил-порфиринов и СР не перекрываются. Это позволяет провести более корректные измерения релаксационных и спектроскопических характеристик наблюдаемых парамагнитных центров.

Спектры ЭПР ВПК в X- и W-диапазонах хорошо описываются следующими параметрами: $g_{\parallel} = 1,964 \pm 0,003$; $g_{\perp} = 1,984 \pm 0,003$; $A_{\parallel} = 17,0 \pm 2,0$ мТл, $A_{\perp} = 6,0 \pm 1,4$ мТл. Соотношение интенсивностей линий сверхтонкой структуры ВПК для параллельной и перпендикулярной ориентаций, характерно для порошка. Спектры ЭПР всех исследованных образцов содержали сигналы ванадил-ионов и СР.

Для получения детальной информации о СР были проведены дополнительные измерения в импульсном режиме. На рисунке 4 представлены части спектров ЭПР в W-диапазоне, детектированные по амплитуде первичного электронного спинового эха (ЭСЭ).

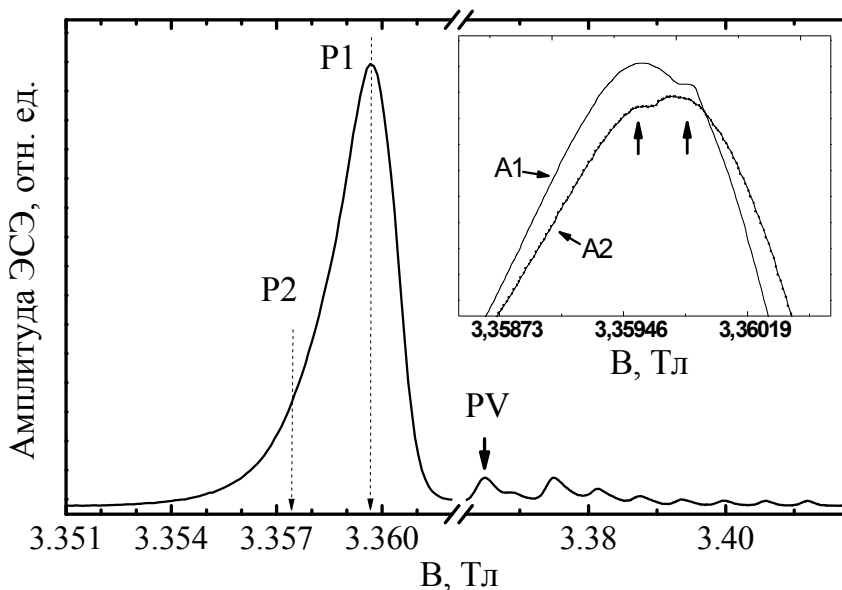


Рисунок 4. Спектры ЭПР в W-диапазоне, детектированные по амплитуде первичного ЭСЭ для образца №1, фракция $A_{нач}$. P1 и P2 – соответственно первое (параллельная ориентация) и второе (перпендикулярная ориентация) внешнее магнитное поле B ; PV – линия спектра на которой измерялись времена релаксации для ВПК; на вставке показано расщепление линии СР для фракций A_1 и A_2 .

Неоднородное уширение линии СР обусловлено усреднением спектров ЭПР отдельных молекул асфальтенов, имеющих различную ориентацию относительно внешнего магнитного поля ($g_{\perp} = 2,0028 \pm 0,0005$; $g_{\parallel} = 2,0040 \pm 0,0005$). На вставке на рисунке 4 показано обнаруженное расщепление линии СР, которое может быть вызвано наличием как минимум двух типов СР с немного отличающимися значениями g -факторов.

Маркерами P1 и P2 на рисунке 4 отмечены значения внешнего магнитного поля, при которых проводилось измерение релаксации СР при параллельной и перпендикулярной ориентации молекул соответственно. Измерение релаксации ВПК проводились на слабополевой компоненте сверхтонкой структуры параллельной ориентации комплекса при значении внешнего магнитного поля, отмеченного на рисунке 4 маркером PV.

Измерение времени спин-спиновой релаксации СР в точках магнитного поля P1 и P2 выявили различия в распаде поперечной намагниченности для данных ориентаций. На рисунке 5 показано отличие кинетики этого распада от одно-экспоненциального закона, обусловленное влиянием на поперечную релаксацию процессов спектральной спиновой диффузии [17, 18]. Для описания данного процесса использовалась следующая аппроксимирующая функция, описывающая зависимость спада амплитуды первичного ЭСЭ, I_{echo} , от интервала между импульсами τ [18]

$$I_{\text{echo}} = M_{\text{CP}} \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2\text{CP}}}\right) \cdot \exp(-m\tau^2), \quad (3)$$

где M_{CP} – коэффициент, пропорциональный концентрации СР;

$T_{2\text{CP}}$ – время поперечной релаксации СР;

m – коэффициент, учитывающий спектральную спиновую диффузию в СР.

Выражение (3) хорошо описывает полученные релаксационные кривые: на рисунке 5 сплошной линией обозначена аппроксимирующая кривая для образца №1. Значения аппроксимирующих параметров представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения аппроксимирующих параметров для функции (3)

Фракция	Ориентация	$m, \cdot 10^{-6} \text{ нс}^{-2}$	$T_{2\text{CP}}, \text{ нс}$
$A_{\text{нач}}$	P1 (параллельная)	2,8±0.1	286±3
	P2 (перпендикулярная)	2,91±0.03	
A_1 (65% нефтепродуктовый эфир)	P1 (параллельная)	3,2±0.1	254±6
	P2 (перпендикулярная)	3.6±0.1	
A_2 (90% нефтепродуктовый эфир)	P1 (параллельная)	2,4±0.02	388±4
	P2 (перпендикулярная)	2,9±0.1	

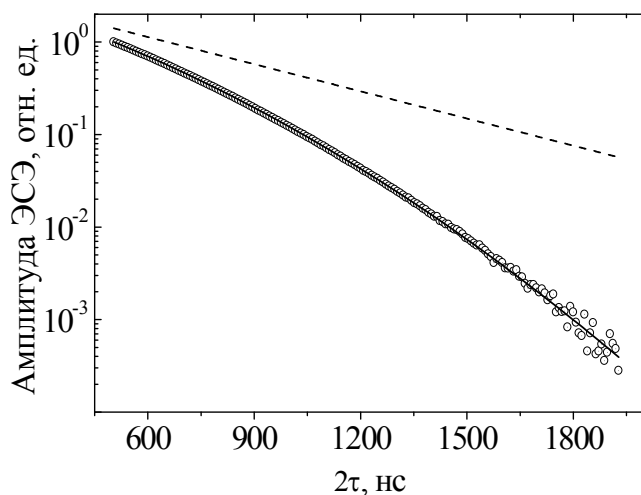


Рисунок 5. Зависимость спада амплитуды первичного ЭСЭ от интервала τ между импульсами для асфальтенов в образце №1 (фракция $A_{нач}$). Точками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией аппроксимирующая кривая, пунктирной линией показан распад без учета спектральной диффузии.

СР (около 1 мкс) ориентация электронных спинов ванадил-иона успевает измениться не более одного раза, что приводит к медленной спектральной диффузии, описываемой выражением (3). Согласно [17] коэффициент спектральной диффузии m пропорционален отношению $\Delta\omega/T_{1(VO^{2+})}$, где $T_{1(VO^{2+})}$ – время продольной релаксаций ВПК, $\Delta\omega$ – сдвиг резонансной частоты СР, вызванный диполь-дипольным взаимодействием с электронными спинами ванадил-ионов. Величина $\Delta\omega$ пропорциональна концентрации ванадилов и, следовательно, пропорциональна скорости их поперечной релаксации $T_2^{-1}(VO^{2+})$. Различие в коэффициентах спектральной диффузии m для параллельной и перпендикулярной ориентаций СР вызвано анизотропией диполь-дипольного взаимодействия.

На рисунке 6 точками отмечены экспериментальные значения для всех двенадцати измеренных образцов асфальтенов. Коэффициент m взят для позиции Р1, соответствующей перпендикулярной ориентации СР. Зависимость произведения времени $T_{1(VO^{2+})}$ на коэффициент m от скорости поперечной релаксации ванадил-порфиринов $T_2^{-1}(VO^{2+})$ описывается (в пределах ошибки измерений) прямой

$$mT_{1(VO^{2+})} = -(0,14 \pm 0,002) + (3 \pm 0,2) \cdot T_2^{-1}(VO^{2+}) \quad (4).$$

Спектральная спиновая диффузия, наблюдаемая в распаде поперечной намагниченности СР, обусловлена наличием в непосредственной близости от него ванадил-порфиринового комплекса. Перевороты электронных спинов ванадил-иона в результате спин-решеточной релаксации, вызывают флуктуации локальных магнитных полей на СР, и как следствие, случайным образом изменяются резонансные частоты спинов СР. Это ускоряет процесс поперечной релаксации. За время наблюдения распада поперечной намагниченности

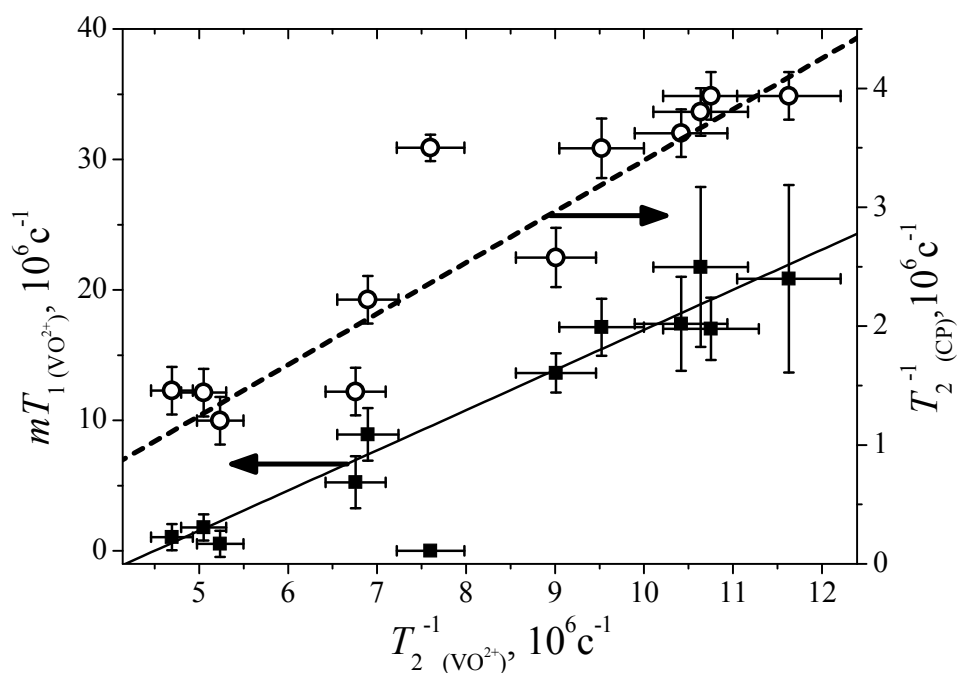


Рисунок 6. Зависимость произведения времени продольной релаксации ВПК на коэффициент спектральной диффузии от скорости поперечной релаксации ВПК (■, правая ось ординат) и зависимость скорости поперечной релаксации СР от скорости поперечной релаксации ВПК (○, левая ось ординат) для всех 12 исследованных образцов.

Подобное согласие с теорией [17] для всех измеренных образцов означает, что спектральная диффузия СР действительно вызвана ванадил-порфириновыми комплексами. Существует также встречное влияние СР на поперечную релаксацию ВПК. В измеряемую скорость релаксации ванадил-ионов $T_2^{-1}(\text{VO}^{2+})$ дают аддитивный вклад два процесса: диполь–дипольное взаимодействие спинов ванадил-ионов между собой и спектральная диффузия, наведенная магнитными моментами СР. Такой процесс линеен по времени τ и, как следствие, его нельзя просто обнаружить в распаде поперечной намагниченности ванадил-порфиринов. Согласно модели и расчетам, предложенным в работах [17, A2], наличие линейной корреляции между $T_2^{-1}(\text{CP})$ и $T_2^{-1}(\text{VO}^{2+})$ для всех образцов в пределах ошибки измерений (см. рисунок 6) подтверждает влияние СР на поперечную релаксацию ванадил-порфиринов.

Поскольку спектральная диффузия наблюдается во всех исследованных образцах, вне зависимости от генезиса асфальтенов и от относительной концентрации парамагнитных центров, можно сделать вывод, что ВПК в асфальтенах связаны со СР, т.е. образуют единый комплекс за счет межмолекулярных взаимодействий и находятся на расстоянии нескольких нанометров друг от друга [A2].

В таблице 3 приведен перечень изученных в ходе работы образцов сырой нефти. Образцы №1 и №2 представляют одно месторождение и скважину, но извлечены с разной глубины. Образец №4 был исследован специально, чтобы подтвердить гипотезу о

возможном просачивании нефти из Верейского горизонта в расположенный под ним верхний ярус Башкирского горизонта.

Таблица 3. Перечень исследованных образцов нефти

Образец №	Месторождение	Скважина №	Горизонт
1	Аканское	2023	Башкирский (нижний ярус)
2	Аканское	2023	Башкирский (верхний ярус)
3	Ямашинское	7220	Турнейский
4	Аканское	27	Вернейский

Спектр ЭПР для образца нефти №3, записанный в стационарном режиме, представлен на рисунке 7. Спектры ЭПР для других рассмотренных образцов нефти имеют аналогичный характер.

На рисунке 8 представлены части спектров ЭПР (линия СР и слабополевая линия сверхтонкой структуры ванадил-иона) всех четырех образцов нефти, соответствующие заштрихованной области на рисунке 7. Высокое разрешение спектров в W-диапазоне позволяет выявить различия и провести их детальное сравнение. С этой целью использовался параметр K , равный отношению интегральной интенсивности слабополевой линии ВПК к интегральной интенсивности линии СР. В таблице 4 приведены параметры K , рассчитанные для каждого исследованного образца нефти, дополнительно приведены результаты измерений времени поперечной релаксации СР.

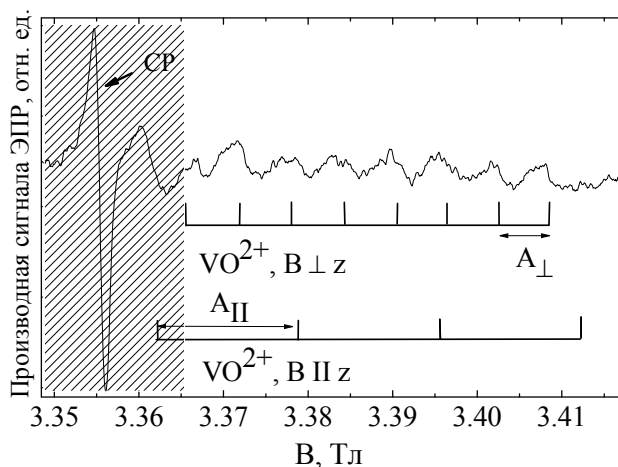


Рисунок 7. Спектр ЭПР образца нефти №3 в стационарном режиме. На спектре показаны 8 линий сверхтонкой структуры ванадила в перпендикулярной ориентации; из 8 линий сверхтонкой структуры в параллельной ориентации представлены 4.

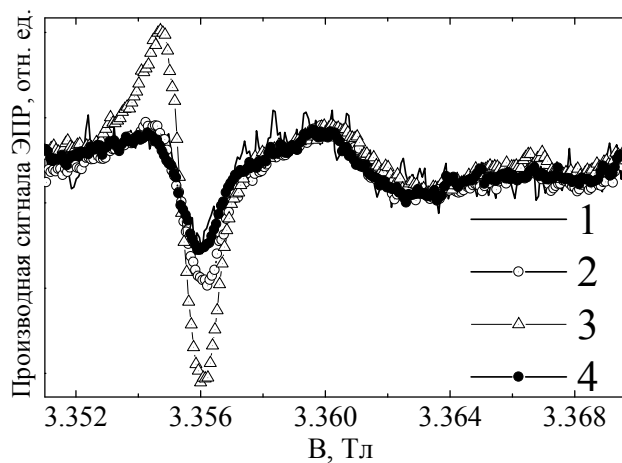


Рисунок 8. Части спектров ЭПР всех исследованных образцов нефти в стационарном режиме, содержащие линию СР и слабополевую компоненту сверхтонкой структуры ВПК, нормированные на амплитуду последней.

Таблица 4. Рассчитанные для образцов нефти параметры K . В скобках указана ошибка в последней значащей цифре

Образец №	1	2	3	4
Значение параметра K , %	0,39(2)	0,16(3)	0,08(6)	0,20(2)
$T_{2(CP)}$, нс	-	185±3	154±2	197±5

Образцы нефти №1 и №2, извлеченные с разной глубины одной скважины, имеют различные параметры K . Данные различия могут быть объяснены разрушением ванадил-порфиринов в окислительных процессах по мере приближения к земной поверхности [19]. Кроме того, как видно из интенсивности сигналов, концентрация парамагнитных центров в образце №2 значительно превосходит концентрацию в образце №1. Также вследствие низкой концентрации парамагнитных спинов в образце №1 не был получен сигнал спинового эха. Предположительное просачивание нефти Вере́йского горизонта в верхний ярус Башкирского горизонта может быть подтверждено совпадением формы линий и параметра K для образцов №2 и №4. В эхо-детектированных спектрах ЭПР сигналы от ВПК не наблюдаются вследствие короткого времени релаксации ванадил-порфиринов [A3]. Возможность детектирования сигнала ЭСЭ СР в образцах сырой нефти, неоднородное уширение данного сигнала и совпадение формы спектров с результатами работы [A2] свидетельствует о том, что СР расположен внутри большого молекулярного кластера асфальтенов. В противном случае время поперечной релаксации СР было бы существенно короче (и недоступным для измерения на нашем оборудовании при комнатных температурах) вследствие усреднения, вызванного большой подвижностью парамагнитных центров в жидком образце. Небольшое отличие в значениях времени $T_{2(CP)}$ обусловлено различной вязкостью образцов.

Пятая глава посвящена изучению на основе анализа спектров ЭПР вращательной подвижности ВПК высоковязкой нефти при тепловом воздействии.

Образцы высоковязкой нефти Мордово-Кармальского и Ашальчинского месторождений Республики Татарстан с групповым составом, приведенным в таблице 5, были исследованы в X-диапазоне при температурах от 300 до 750 К.

Таблица 5. Групповой состав и плотность образцов высоковязкой нефти

Месторождение	Плотность при 20°C, кг/м ³	Групповой состав*, %		
		Масла и петролейно-эфирные смолы	Смолы	Асфальтены
Мордово-Кармальское	948,0	71,65	25,42	2,93
Ашальчинское	968,2	65,27	30,97	3,75

* по данным института геологии и нефтегазовых технологий КПФУ

Для выбора параметра, чувствительного к режиму движения ванадил-порфиринового комплекса, было проведено моделирование однокомпонентных спектров ЭПР для различных значений времени вращательной корреляции τ_c ВПК. Диапазон изменения τ_c был выбран так, чтобы максимальное значение ($\tau_c = 100$ нс) соответствовало пределу «неподвижного» или «стационарного» парамагнитного центра (порошковый спектр), а минимальное ($\tau_c = 0,1$ нс) - режиму быстрого вращательного движения, для которого характерно динамическое усреднение анизотропии g- и А-тензоров. Данная классификация режимов движения условна и определяет не абсолютную скорость переориентации молекулы, а ее влияние на соответствующий спектр ЭПР.

Симуляция спектров ЭПР осуществлялась с использованием программного модуля EasySpin [15] в предположении изотропной вращательной диффузии парамагнитного ванадил-порфиринового комплекса. Алгоритм вычислений базируется на экспериментальных результатах для комплекса (ацетилацетон)оксованадия (IV) и предложен в первоначальном варианте в работе [20]. Для компонент g-тензора и А-тензора были зафиксированы значения, определенные для спектров, измеренных при комнатной температуре.

В качестве легко получаемого из экспериментальных данных параметра для определения режима вращения было использовано расстояние (значение разности магнитных полей) между максимумами компонент спектра, соответствующих проекциям ядерного спина $m_I = 1/2$ и $m_I = 3/2$, которое мы будем обозначать, как $\Delta B_{1/2,3/2}$.

Как показано на рисунке 9(Б), величина $\Delta B_{1/2,3/2}$, определенная для симулированных спектров, изменяется скачком в зависимости от τ_c . Диапазон полученных значений τ_c можно условно разделить на три участка, в пределах которых $\Delta B_{1/2,3/2}$ изменяется слабо: «стационарный» режим с частотой вращения ВПК ν_c много меньшей, чем константа сверхтонкого взаимодействия $A_{с\tau\theta}$, выраженная в МГц $\nu_c \ll A_{с\tau\theta}$; режим медленного вращения с $\nu_c \approx A_{с\tau\theta}$ и режим быстрого вращения, характеризующийся соотношением $\nu_c \gg A_{с\tau\theta}$.

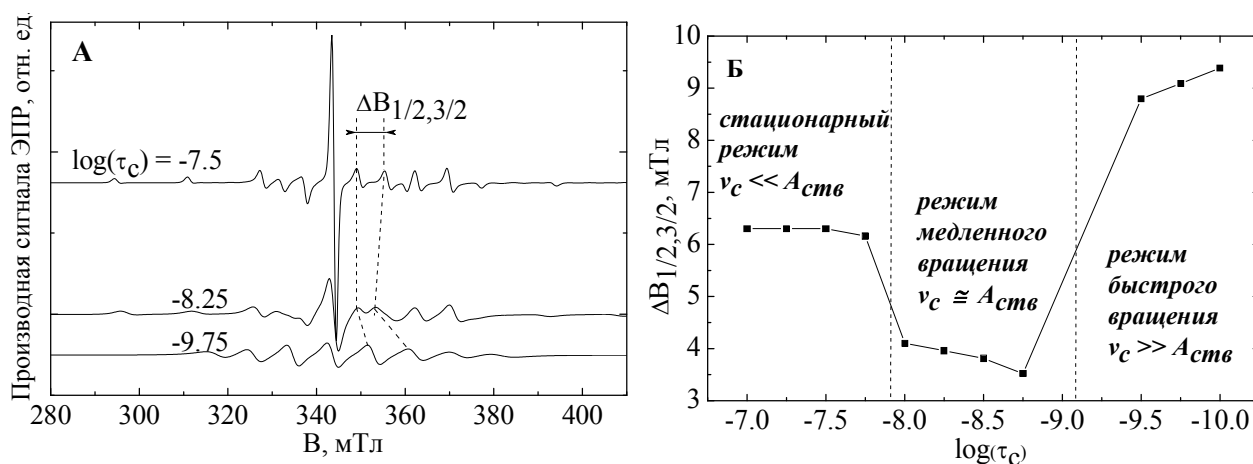


Рисунок 9. Смоделированные спектры ЭПР ВПК для разных значений времени корреляции τ_c (А) и зависимость параметра $\Delta B_{1/2,3/2}$ от логарифма τ_c (Б). Условное разделение диапазона значений τ_c на три режима вращательного движения на рисунке (Б) произведено на основании анализа изменения величины $\Delta B_{1/2,3/2}$.

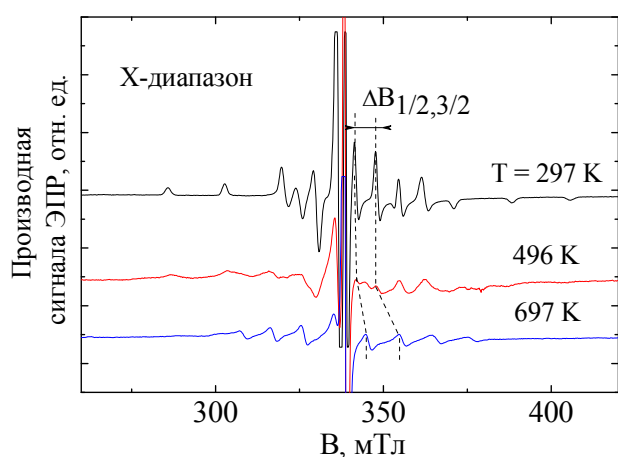


Рисунок 10. Изменение спектров ЭПР образца нефти Мордово-Кармального месторождения с температурой.

Характерные спектры ЭПР нефти Мордово-Кармального месторождения для трех температур приведены на рисунке 10. Ориентационная подвижность ванадил-порфириновых комплексов увеличивается с ростом температуры. С помощью аппроксимации экспериментальных спектров ЭПР удалось установить, что при комнатной температуре соответствующее значение времени корреляции вращательного движения τ_c

превышает 100 нс (что соответствует «стационарному» режиму), а при 700 K значение τ_c близко к 0,1 нс (быстрое вращение).

Для обоих образцов вблизи 500 K в спектрах ЭПР наблюдаются вклады как минимум двух компонент с различающимися τ_c . Для нефти Мордово-Кармального месторождения фазовый переход от анизотропного к изотропному спектру наблюдается в диапазоне температур от 470 до 510 K, область где спектры максимально чувствительны к температуре и времени вращательной корреляции (область сосуществования двух фаз) составляет 40 K (см. рисунок 11(А)). Для нефти Ашальчинского месторождения (см. рисунок 11(Б)) фазовый переход детектируется в диапазоне температур от 480 до 540 K, область сосуществования двух фаз - 60 K. Эти данные хорошо согласуются с различием макроскопических параметров для изученных образцов согласно таблице 5:

концентрация асфальтенов и смол в нефти Ашальчинского месторождения выше, в то время как количество легких фракций меньше.

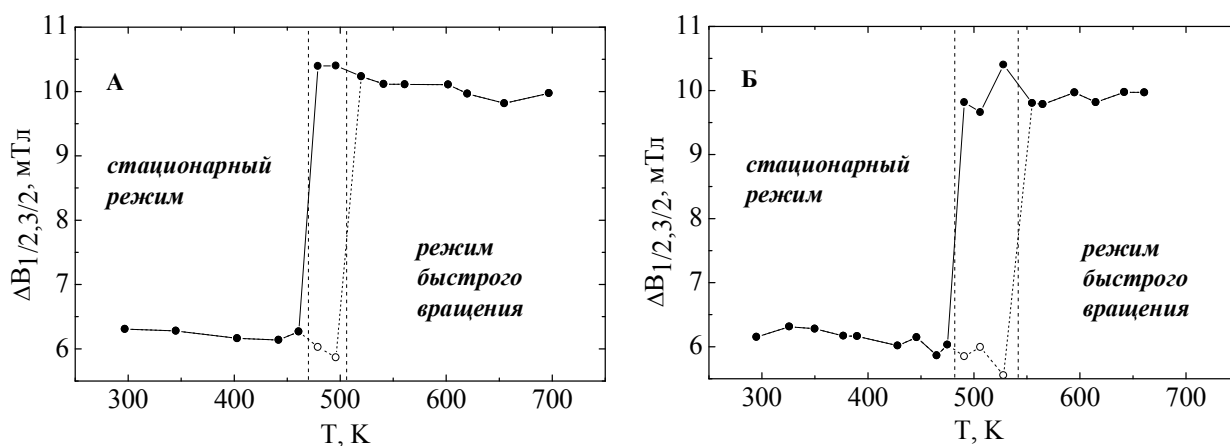


Рисунок 11. Зависимость параметра $\Delta B_{1/2,3/2}$ от температуры образцов высоковязкой нефти Мордовско-Кармалы (А) и Ашальчинского (Б) месторождений Республики Татарстан. Пунктиром обозначены переходные области сосуществования спектральных компонент, соответствующих парамагнитным центрам VO^{2+} с различными временами корреляции вращательного движения.

Поскольку в температурной зависимости параметра $\Delta B_{1/2,3/2}$ не наблюдаются значения, соответствующие медленному режиму вращения, можно предполагать, что время корреляции τ_c при прохождении фазового перехода изменяется скачком (не менее чем на один порядок, как следует из рисунка 11(Б)). Этот эффект наблюдается для обоих исследованных образцов высоковязкой нефти и, следовательно, может быть обусловлен неким унитарным механизмом. Вероятнее всего, отмеченные изменения связаны с разрушением надмолекулярных асфальтеновых структур в нефти с температурой [А4].

В ходе работы была также предпринята попытка расширить диапазон, в котором возможно экспериментальное определение времени корреляции вращательного движения, τ_c , ВПК в нефти по спектрам стационарного ЭПР при переходе на более высокие частоты. Если в X-диапазоне при $\tau_c < 0,01$ нс спектры ЭПР ВПК неразличимы для разных времен τ_c , то для частот около 94 ГГц следует ожидать зависимость формы спектров от времени вращательной корреляции при тех же параметрах анизотропии g - и A -тензоров вплоть до значений $\tau_c = 0,001$ нс вследствие увеличения частоты спектрометра. Данное предположение было подтверждено расчетами и моделированием спектров ВПК в нефти в условиях быстрого вращения с помощью программного пакета Easyspin.

Увеличение диапазона измерений τ_c , может быть полезно в исследованиях высоковязкой нефти при высоких температурах, для определения структуры и механизмов агрегации асфальтенов.

Эксперименты по исследованию подвижности ВПК в W-диапазоне при температурах от 300 до 750 К являются предметом дальнейших исследований и на данный момент осложнены отсутствием среди используемого экспериментального оборудования высокотемпературного резонатора для W-диапазона.

В заключении работы резюмируются основные результаты:

1. Разработан способ определения расхода влажного газа с применением спиновых зондов в качестве веществ-индикаторов. Экспериментально подтверждена работоспособность методики одновременного определения процентного содержания воды и газового конденсата в мультифазном потоке влажного газа, что может найти применение при высокоточных промышленных измерениях расхода и влажности газа. Определены границы области линейной зависимости интегральной интенсивности спектра ЭПР от концентрации вещества-индикатора.

2. Проведены исследования порошков асфальтенов и нефти в X- и W-диапазоне. Импульсными методами установлено наличие во всех исследованных образцах СР как минимум двух типов, а также обнаружены процессы спектральной диффузии в распаде поперечной намагниченности СР. Измерены времена релаксации СР и ВПК. Проведены исследования сырой нефти в W-диапазоне. Показано, что спектроскопический параметр, равный отношению интегральных интенсивностей линии ванадил-порфиринов к линии «свободных» радикалов может использоваться для классификации нефтей в W-диапазоне.

3. Впервые по спектрам ЭПР определено время корреляции вращательного движения ВПК в образцах высоковязкой нефти в пределах не менее 0,01 – 100 нс без предварительной подготовки пробы. Проведенные расчеты для W-диапазона позволяют расширить диапазон τ_c до значений 0,001 - 100 нс. Предложен эмпирический спектроскопический параметр для определения времени корреляции вращательного движения ВПК. На примере исследования двух образцов высоковязкой нефти Ашальчинского и Мордово-Кармальского месторождений показано, что время корреляции вращательного движения чувствительно к изменениям температуры, что в перспективе может быть использовано для определения оптимальных условий подогрева различных типов высоковязкой нефти при ее добыче тепловыми методами, в исследованиях структуры и механизмов агрегации асфальтенов.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Патент на изобретение:

A1. Володин, М.А. Способ определения расхода влажного газа / М.А. Володин, Э.У. Джэмисон, С.Б. Орлинский, Г.В. Мамин // Патент РФ на изобретение №2012149151/28(078912).

Статьи в рецензируемых научных журналах:

A2. Исследование асфальтенов тяжелых нефтей и природных битумов методами электронного парамагнитного резонанса / М.А. Володин, М.Р. Гафуров, Г.В. Мамин, С.Б. Орлинский, В.М. Мурзакаев, Т.Н. Юсупова // Нефтяное хозяйство. – 2013. – Т. 6. – С. 44-47.

A3. High-frequency EPR study of crude oils / M.A. Volodin, G.V. Mamin, V.V. Izotov, S.B. Orlinskii // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – V. 478. – 012003.

A4. EPR study of rotational mobility of vanadyl-porphyrin complexes in crude oil asphaltenes: probing the effect of thermal treatment of heavy oils // M.A. Volodin, T.B. Biktagirov, M.R. Gafurov, G.V. Mamin, A.A. Rodionov, A.V. Vakhin, D.R. Isakov, S.B. Orlinskii // Energy Fuels. – 2014. – V. 28. – P. 6683-6687.

Тезисы докладов и труды научных конференций:

A5. Study of the exchange interaction in relation to the concentration of spin labels in different solutions / M.A. Volodin, S.B. Orlinskii, G.V. Mamin // Proceedings of the XV International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its applications» Kazan, Russia – 2012. – P. 202-203.

A6. High-frequency EPR study of crude oils / M.A. Volodin, G.V. Mamin, V.V. Izotov, S.B. Orlinskii // Proceedings of the XVI International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its applications» Kazan, Russia – 2013. – P. 77-79.

A7. ВЧ импульсный ЭПР в углеводородах / М.А. Володин, Г.В. Мамин, М.Р. Гафуров, С.Б. Орлинский // Итоговая конференция «Образование и наука» Казанского Федерального Университета за 2013 г. Казань, Россия – 2014.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарифьянов, Н.С. Парамагнитный резонанс в антраците и других содержащих углерод веществах / Н.С. Гарифьянов и Б.М. Козырев // ЖЭТФ. – 1956. – Т. 30 – № 2. – С. 272–276.
2. Ильясов, А.В. Определение содержания ванадия в нефтях и нефтепродуктах методом ЭПР / А.В. Ильясов // Химия и технология топлив и масел. – 1962. – № 9. – С. 63–67.
3. Yen, T.F. Asphaltenes and asphalts / T.F. Yen, G.V. Chilingarian. – Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 1994. – 458 p. - ISBN: 978-0-444-50324-2.
4. Yen, T.F. Investigation of the Nature of Free Radicals in Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Electron Spin Resonance / T.F.Yen, J.G. Erdman, A.J. Saraceno // Analytical Chemistry. – 1962. – V. 34. - P. 694–700.
5. Mullins, O.C. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model / O.C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A.E. Pomerantz, et. al. // Energy Fuels. –2012. – V. 26 (7). – P. 3986-4003.
6. Bennati, M. New developments in high field electron paramagnetic resonance with applications in structural biology / Marina Bennati, T.F. Prisner // Rep. Prog. Phys. – 2005. – V. 68. – P. 411–448.
7. Hagen, W.R. High-frequency EPR of transition ion complexes and metalloproteins / Wilfred R. Hagen // Coordination Chemistry Reviews. – 1999. – V. 190-192. – P. 209–229.
8. Briggs, P.J. Development of heavy-oil reservoirs / P.J. Briggs, P.R. Baron, R.J. Fulleylove // Journal of Petroleum Technology. – 1988. – P. 206-214.
9. Irwin, M.D. Methods and apparatus using asphaltenes in solid-state organic solar cells / M.D. Irwin, R.R. Chianelli, R.D. Maher // International Patent WO 2013/028525 A1 from 28/02/2013.
10. Chianelli, R.R. Asphaltene based photovoltaic devices / R.R. Chianelli, K. Castillo, V. Gupta, A.M. Qudah, B. Torres, R.E. Abujnah // United States Patent US 8389853 B2 from 05/03/2013.
11. Кремлевский, П.П. Расходомеры и счетчики количества / П.П. Кремлевский. – СПб.: Политехника, 2004. – 412 с.
12. Alger, R.S. Electron paramagnetic resonance: techniques and applications / R. S. Alger. – New York: Academic, 1971. – 580 p.

13. Salikhov, K.M. Contributions of exchange and dipole-dipole interactions to the shape of EPR spectra of free radicals in diluted solutions / K.M. Salikhov // *Appl. magn. Resonance*. – 2010. – V. 38. – P. 237-256.
14. Богомолова, А.И. Современные методы исследования нефтей / А.И. Богомолова. – Л: Недра, 1984. – 432 с.
15. Stoll, S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // *J. Magn. Reson.* – 2006. – V. 178. – P. 42-55.
16. Abdel-Raouf, M.E. Crude oil – Composition stability and characterization / M.E. Abdel-Raouf. – Croatia: InTech, 2012. – 240 p. – ISBN 978-953-51-0220-5.
17. Салихов, К.М. Электронное спиновое эхо и его применение / К.М. Салихов, А.Г. Семенов, Ю.Д. Цветков. – Новосибирск: Наука, 1976. – 342 с.
18. Klauder, J.R. Spectral diffusion decay in spin resonance experiments / J.R. Klauder, P.W. Anderson // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 125. – № 3. – P. 912-932.
19. Russell, W.L. Principles of petroleum geology / W.L. Russell. – 2nd edition. – New York: McGraw-Hill Book Company Inc., 1960. – 503 p.
20. Wilson, R. ESR linewidths in solution. I. Experiments on anisotropic and spin-rotational effects / R. Wilson, D. Kivelson // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1966. – V. 44. – № 1. – P. 154-168.